

**GLASS COMPOSITE MAGNETIC CARRIER PARTICLES****Patent number:** JP5505891T**Publication date:** 1993-08-26**Inventor:****Applicant:****Classification:****- International:** G03G9/107**- european:** G03G9/107**Application number:** JP19910507648T 19910403**Priority number(s):** WO1991US02313 19910403; US19900504824  
19900405**Also published as:**

WO9115811 (A1)

EP0523179 (A1)

US5061586 (A1)

**Report a data error here**

Abstract not available for JP5505891T

Abstract of corresponding document: **US5061586**

Disclosed are two-phase glass composite carrier particles which comprise a composite of a magnetically hard ferrite material having a single phase hexagonal crystalline structure of the formula  $MO_6Fe_2O_3$  where M is barium, strontium or lead exhibiting a coercivity of at least 300 Oersteds when magnetically saturated and an induced magnetic moment of at least 20 EMU/gm when in an applied field of 1000 Oersteds which is dispersed in a glass matrix comprised of from about 10 to 20 molar percent CuO, from about 10 to 40 molar percent BaO and from about 10 to 40 molar percent B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; or a glass matrix comprised of from about 10 to 20 molar percent of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, from about 10 to 40 molar percent BaO and from about 10 to 40 molar percent B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Also disclosed is an electrostatic two-phase dry developer composition comprising charged toner particles mixed with oppositely charged carrier particles as described above. A method of developing an electrostatic image by contacting the image with the two-phase dry developer composition also is disclosed. The developer compositions of the invention exhibit reduced toner throw-off and other disclosed advantages.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)  
 ⑫ 公表特許公報(A)

⑪ 特許出願公表  
 平5-505891

⑬ 公表 平成5年(1993)8月26日

⑭ Int.Cl.<sup>8</sup> 識別記号 庁内整理番号 審査請求 未請求  
 G 03 G 9/107 6923-2H G 03 G 9/10 予備審査請求 有 部門(区分) 6(2)  
 3 3 1

(全 10 頁)

⑯ 発明の名称 ガラス複合磁性キャリア粒子

⑰ 特 願 平3-507648  
 ⑱ 出 願 平3(1991)4月3日

⑲ 翻訳文提出日 平4(1992)10月5日  
 ⑳ 国際出願 PCT/US91/02313  
 ㉑ 国際公開番号 WO91/15811  
 ㉒ 国際公開日 平3(1991)10月17日

優先権主張 ㉓ 1990年4月5日 ㉔ 米国(US) ㉕ 504,824

⑳ 発明者 サハ, ビジエイ シヤンカー アメリカ合衆国, ニューヨーク 14617, ロチエスター, ブリスト  
 ル アベニュー 74  
 ㉑ 発明者 ジヤドウイン, トーマス アー アメリカ合衆国, ニューヨーク 14612, ロチエスター, ノース  
 サー パーク ドライブ 205  
 ㉒ 出 願 人 イーストマン コダック カン アメリカ合衆国, ニューヨーク 14650, ロチエスター, ステイト  
 パニー ストリート 343  
 ㉓ 代 理 人 井理士 青木 朗 外3名  
 ㉔ 指 定 国 AT(広域特許), BE(広域特許), CH(広域特許), DE(広域特許), DK(広域特許), ES(広域特許), FR  
 (広域特許), GB(広域特許), GR(広域特許), IT(広域特許), JP, LU(広域特許), NL(広域特許), S  
 E(広域特許)

請求の範囲

1. 約10~20モル%のCuO、約10~40モル%のBaO  
 及び約10~40モル%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなるガラスマトリックス、  
 又は約10~20モル%のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、約10~40モル%のBaO  
 及び約10~40モル%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなるガラスマトリックス中  
 に分散された、磁氣的に飽和したときに少なくとも300エルステ  
 ッドの飽和保磁力及び1000エルステッドの運用磁界中で少なく  
 とも20EMU/キャリアgの誘導磁気モーメントを示す、式MO  
 ・6Fe・O<sub>3</sub>(式中、Mはバリウム、ストロンチウム又は鉛である)  
 の単一六方晶構造を有する硬質磁性フェライト材料を含んでなる、  
 静電潜像の現像に使用するためのキャリア粒子。

2. 硬質磁性フェライト材料がストロンチウムフェライトである  
 請求の範囲第1項記載のキャリア粒子。

3. ガラスマトリックスがキャリア粒子の全重量基準で約1~2  
 0重量%の量で存在する請求の範囲第1項記載のキャリア粒子。

4. 磁性材料の飽和保磁力が300~約3000エルステッドで  
 あり、キャリア粒子の誘導磁気モーメントが20EMU/g~約5  
 0EMU/gである、請求の範囲第1項記載のキャリア粒子。

5. 帯電したトナー粒子及び逆に帯電した請求の範囲第1項記載  
 のキャリア粒子からなる二成分乾燥現像剤組成物と潜像を接触させ  
 ることを含んでなる静電潜像の現像方法。

6. 約10~20モル%のCuO、約10~40モル%のBaO  
 及び約10~40モル%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなるガラスマトリックス、  
 又は約10~20モル%のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、約10~40モル%のBaO  
 及び約10~40モル%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなるガラスマトリックス中  
 に分散された、帯電したトナー粒子、及び磁氣的に飽和したときに

少なくとも300エルステッドの飽和保磁力及び1000エルステ  
 ッドの運用磁界中で少なくとも20EMU/gの誘導磁気モーメン  
 トを示す、式MO・6Fe・O<sub>3</sub>(式中、Mはバリウム、ストロンチ  
 ウム又は鉛である)の単一六方晶構造を有する硬質磁性フェライト  
 材料を含んでなる逆に帯電した二相キャリア粒子の混合物からなる、  
 静電潜像の現像に使用するための静電二成分乾燥現像剤組成物。

7. 硬質磁性フェライト材料がストロンチウムフェライトである  
 請求の範囲第6項記載の組成物。

8. ガラスマトリックスがキャリア粒子の全重量基準で約1~2  
 0重量%の量で存在する請求の範囲第6項記載の組成物。

9. 磁性材料の飽和保磁力が300~約3000エルステッドで  
 あり、キャリア粒子の誘導磁気モーメントが20EMU/g~約5  
 0EMU/gである、請求の範囲第6項記載の組成物。

10. 請求の範囲第6項記載の二成分乾燥現像剤組成物と潜像を  
 接触させることを含んでなる静電潜像の現像方法。

## 明 細 書

### ガラス複合磁性キャリア粒子

#### 技術分野

本発明は電子記録分野及び静電画像の現象に関する。更に詳しくは、本発明は新規な電子記録現象用組成物及びその成分、並びにこのような組成物を静電画像に適用して現像する方法に関する。

#### 背景技術

電子記録に於いて、静電電荷画像は誘電体表面上に、典型的には光導電性記録要素の表面上に形成される。この画像の現像は、普通、これを顔料入り(pigmented)樹脂粒子(「トナー」として知られている)と磁気的に引き付ける粒子(「キャリア」として知られている)との混合物を含む二成分現像剤と接触させることにより行われる。キャリア粒子は、非磁性トナー粒子が衝突し、それにより静電画像の電荷とは逆の極性帯電電荷を得る部位として機能する。静電画像と現像剤混合物との間の接触の間に、トナー粒子はそれが荷もって(摩擦帯電力(frictional force)を介して)電荷画像に伴う比較的強い静電力により付着していたキャリア粒子から剥がされる。従って、トナー粒子は静電画像の上に沈着して画像を可視状態にする。

磁気コアを内部に位置させた非磁性材料の円筒形スリーブからなる磁気アプリケーションの手段により、上記極限の現像剤組成物を静電画像に適用することは当該技術分野で知られている。このコアは普通、コア表面の周りに配置された複数の平行磁性片からなり、交互の北/南磁界を与える。これらの磁界はスリーブを通して放射状

に放出し、現像剤組成物をスリーブの外側表面に引き付け、ブラシ状の磁毛(mop)を形成するように機能する。円筒形スリーブ及び磁気コアの何れか又は両方は、使用の間に相互に回転して、現像剤が供給源から現像すべき静電画像と接触する位置に出るようにする。現像後、トナーが無くなくなったキャリア粒子はトナー補充のために戻に送られる。

## 特表平5-505891 (2)

一般的には、磁気的に飽和したときに約1000エルステッドの飽和保磁力 $H_c$ を有する軟質磁性材料、例えば磁鉄鉱、純鉄、フェライト又は $Fe_3O_4$ の形から作られたキャリア粒子が、トナー粒子を静電画像へ運び付与するために使用されていた。米国特許第4,548,060号及び同第4,473,029号には、それぞれキャリア粒子として「硬質」磁性材料を使用すること及びこのような硬質磁性キャリア粒子を使用する静電画像の現像用の装置が示されている。これらの特許では、キャリア粒子が、磁気的に飽和したときに、少なくとも300エルステッドの飽和保磁力及び1000エルステッドの適用磁界にあるとき少なくとも20EMU/gの誘導磁気モーメントを示す硬質磁性材料からなることが必要である。磁性材料に関して言う「硬質」及び「軟質」なる用語は、Addison-Wesley Publishing Companyから1972年刊行されたB.D.Cullity著のIntroduction to Magnetic Materialsの18頁に示されているような一般的に受け入れられる意味を有する。これらの硬質磁性キャリア材料は、現像の速度が画像の劣化を招くこと無く、著しく増加するという、軟質磁性キャリア材料を使用することよりも大きな進歩を示す。軟質磁性キャリア粒子を使用する際に用いられる最大速度の4倍高い速度が示されている。

上記二つの米国特許は、前記の性質を有する全ての硬質磁性材料を包括しているが、 $BaFe_{12}O_{19}$ 、 $SrFe_{12}O_{19}$ のようなバリウム及び/又はストロンチウムの化合物である硬質磁性フェライト並びに米国特許第3,718,630号に開示されているような式 $MO \cdot 6Fe_2O_3$  (式中、Mはバリウム、ストロンチウム又は鉛である)を有する磁性フェライトを推奨している。

現像をキャリア粒子としてこのような硬質磁性粒子を使用して行うことができる速度は、現像を軟質磁性粒子から作ったキャリア粒子で行うことができる速度よりも非常に高いが、これらの硬質磁性材料は、ある量の望ましくなく有害なトナー散逸(throw-off)を示す。本明細書で使用する「トナー散逸」なる用語は、それを例えば、磁気ブラシ現像装置で機械的に操作したときに、現像剤混合物(即ち、キャリア+トナー)から散逸したトナー粉末の量を意味するものと定義する。この装置に固有の外部からの汚染の問題に加えて、トナーの散逸は静電画像保持要素の望まないバックグラウンド及びスカム形成のような画像形成の問題にもつながる。

従って、原画像の高品質の複写を得るために、そして高速現像を行うために必要な前記の磁気的性質を有するのみならず、更に減少したレベルのトナー散逸を示す、式 $MO \cdot 6Fe_2O_3$  (式中、Mはバリウム、ストロンチウム又は鉛である)を有する前記のバリウム、ストロンチウム又は鉛フェライトのようなキャリア粒子として使用する硬質磁性材料を提供できることは非常に望ましいことである。本発明は、このようなキャリア粒子を提供する。

#### 発明の要約

本発明は、キャリア粒子が二相キャリア粒子であり、約10~20モル%の $CuO$ 、約10~40モル%の $BaO$ 及び約10~40モル%の $B_2O_3$ を含んでなるガラスマトリックス中に分散しているか、又はその代わりに、約10~20モル%の $V_2O_5$ 、約10

~40モル%の $BaO$ 及び約10~40モル%の $B_2O_3$ を含んでなるガラスマトリックス中に分散している、磁気的に飽和したときに少なくとも300エルステッドの飽和保磁力及び1000エルステッドの適用磁界にあるときに少なくとも20EMU/gの誘導磁気モーメントを示す、式 $MO \cdot 6Fe_2O_3$  (式中、Mはバリウム、ストロンチウム又は鉛である)の単一相六方晶構造を有する磁気的に硬質のフェライト材料の複合体を含んでなる、静電画像の現像に使用するためのキャリア粒子を提供する。

本発明は、また、減少したトナー散逸を示し、上記のような帯電したトナー粒子及び逆に帯電したキャリア粒子を含む、コピー画像品質を損失させることなく、高速コピー応用のために適した電子記録現像剤を意図している。表面上へ静電画像を現像する方法も、本発明の二成分現像剤組成物を使用することを意図している。

#### 発明の詳細な説明

米国特許第4,548,060号及び同第4,473,029号に関連して上記に説明したように、キャリア粒子として硬質磁性材料を使用することは、軟質磁性材料から作られたキャリア粒子と比較した場合に、現像の速度を劇的に増加させる。これらの特許に開示されている好ましいフェライト材料は、式 $MO \cdot 6Fe_2O_3$  (式中、Mはバリウム、ストロンチウム又は鉛である)を有するバリウム、ストロンチウム及び鉛フェライトを含有している。

これらの材料は六方晶構造を有している。(これらの二つの特許の開示をここに引用することにより本明細書に含まれるものとする。)これらの材料で現像することができる速度は、軟質磁性材料を使用して現像することができる速度よりも非常に高い一方、これらの材料の多くの示すトナー散逸のレベル又は程度は、著しく減少する

ならば、静電画像が現像できる速度を、軟質磁性キャリア材料を使用するよりも増大させることができる硬質磁性材料を提供するのみならず、現像装置内の空気中で運ばれるトナーダストにより起こされる汚染問題を、トナー散逸により起こされる静電画像保持要素の望まないバックグラウンド及びビスクム形成のような別の画像形成問題と共に、減少させる上でも有効な硬質磁性材料を提供する。

全てを重くべきことに、本発明者らは、このような硬質フェライト材料をある種の組成物のガラスマトリックス中に分散させることによって、このような硬質六方晶フェライト材料により示されるトナー散逸の量を、この材料の高い磁気的性質に影響を与えることなく、減少できることを見出した。トナー散逸が減少するなどのような理論又は機構にも結び付けることを要するものではないが、トナー散逸の減少は以下のことによるものと思われる。典型的には、上記の硬質フェライト、磁性キャリア粒子は、この元素の酸化物又は炭素塩を有機バインダー及び水と適当な割合で混合し、そしてこの混合物を噴霧乾燥して微細な乾燥粒子を形成することによって製造される。次いでこの粒子を、フェライトを作るに十分な時間約1200℃で焼成する。次いでこのフェライトを当該技術分野でよく知られているように、酸化し、任意的にポリマーで被覆して、キャリア粒子がトナー粒子を摩擦電氣的によりよく帯電できるようにする。噴霧乾燥操作の結果として、このような表面積でサイズの小さい乾燥微粒子がある量形成される。そのサイズは小さくて、焼成後、それから製造されたフェライトキャリア粒子が、トナーが供給源から取り上げられてからトナーが静電画像と接触するまでの間に利用できる時間の間、トナー粒子表面積がキャリア粒子の表面積と接触して、トナーが摩擦電氣的に十分に帯電されて、キャリア粒子とトナー粒子との間に十分強い静電力を生じ、この間トナー粒子がキャリア粒

子から散逸するのを防止するには、不十分である。しかしながら、上記の噴霧乾燥操作によって製造された同じ小さい微細乾燥粒子を本発明のガラス状組成物の存在下に焼成した場合には、さもなければ、トナー粒子を十分に摩擦帯電させてキャリア粒子とトナー粒子（又は、トナー粒子群）との間に十分強い静電力を生ぜしめて、現像の間にトナー粒子がキャリア粒子から散逸するのを防ぐには、表面積が小さ過ぎる硬質磁性フェライト粒子を生じるこの同じ小さい粒子が、噴霧乾燥操作の間に形成されたより大きい粒状物質に附着又は付着して、トナー粒子を十分に摩擦帯電させて、キャリア粒子とトナー粒子との間に十分強い静電力を生ぜしめて、現像の間にトナー粒子散逸を防ぐのに十分な大きさの表面積を有するキャリア粒子のみ（又は、少なくともより多数のこのようなキャリア粒子）が製造され、そしてさもなければこのような静電力を作るには小さ過ぎる望まないキャリア粒子は除かれるか又は少なくとも実質的に減少する。以下に更に詳しく述べるように、本発明の二相キャリア組成物に於いては、硬質磁性フェライト材料は、フェライト材料の表面上の好ましくは不連続の薄いフィルム又は被覆物の形状であるガラスマトリックス中に分散され、そうしてフェライト材料は本質的に又は実質的にガラス被覆物又はフィルム中に取り込まれている。即ち、最後はキャリア組成物のフェライト材料を形成する微粒子物質を、本発明のガラス状組成物と共に、焼成して本発明の二相ガラス複合キャリア粒子を作る場合には、不十分なサイズの微粒子物質上のガラス状被覆物又はフィルムは熔融し、そしてより大きい微粒子体の周りのガラス状被覆物と融着して、それにより、より大きい微粒子体に付着又は結合するようになる。其の効果は、望まないキャリア粒子の量が減少し、キャリア粒子の粒子サイズ分布を狭くすることである。

本発明のキャリア組成物は、先ず全成分を酸化物粉末の形で適当な比率で一緒に混合し、そしてこの混合物をアラビアゴムのような有機バインダー及び溶剤としての水と共にボールミル粉砕し、そしてこの混合物を例えば、Miro噴霧乾燥機中で噴霧乾燥して溶剤を除去し、そして微細な乾燥微粒子を形成し、次いでこれを増量することによって製造される。アラビアゴムを含む水性媒体中で粉末を十分に懸濁された状態に保持するために、少量の、アンモニウムポリメタクリレートのような界面活性剤を典型的には水性媒体に添加する。次いで、得られたビーズを約900℃で約1200℃、好ましくは約1100℃で約5〜12時間焼成して、本発明の二相複合キャリア組成物を形成する。次いでキャリア粒子を篩選集めしめ、篩り返し篩い分けすることにより分級して、一般的にキャリア粒子に要求される粒子サイズ、即ち、100μmより小さく、好ましくは約5〜約65μmに減少させ、次いで粒子を磁氣的に飽和させるために十分な強さの適用磁界に粒子を付することによって永久的に磁化させる。このようにして形成されたキャリア粒子は、当該技術分野でよく知られているようにポリマーで被覆し、キャリア粒子がトナー粒子をより良好に摩擦電氣的に帯電させることができるようにする。このことは以下に更に詳細に説明する。キャリア粒子は所望のサイズ範囲を得るために篩を通過させることができる。ポリマー被覆物を含む典型的な粒子サイズは、約5〜約65μmであるが、約5〜約20μmのもっと小さいキャリア粒子が、それがより良い画像品質を作るので好ましい。

酸化第二鉄と酸化バリウム、酸化ストロンチウム又は酸化鉛化合物は別々に添加してもよく、又は所望ならば、これらの成分はBaO・6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SrO・6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はPbO・6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の形で添加してもよい。またバリウム、ストロンチウム及び鉛化合

物は炭酸バリウム、炭酸ストロンチウム又は炭酸鉛として添加できる。BaO・6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SrO・6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はPbO・6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として添加することと区別して、炭化合物を別に添加する場合、これは好ましくは酸化物Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>としてパッチに含有させるべきである。しかしながら、焼成で酸化物に転化される硫酸第一鉄、炭酸第一鉄等を、同じ利益は得られないが、所望ならば使用してもよい。勿論、原料パッチに添加する成分の量は、全ての炭酸塩等は焼成の間に酸化物に転化するので、上記のような酸化物の必要量を基準にすべきであることはいうまでもない。酸化第一銅のような酸化第二銅以外の銅の酸化物並びに五酸化四ホウ素及び四酸化バナジウムのような酸化ホウ素及び五酸化バナジウム以外のホウ素及びバナジウムの酸化物も、本発明の用途で使用できることも理解すべきである。得られたキャリア粒子組成物は、硬質フェライト材料の表面上の好ましくは不連続の薄いフィルム又は被覆物の形状であるガラスマトリックス中に分散された、磁氣的に飽和したときに少なくとも300エルステッドの飽和保磁力及び1000エルステッドの適用磁界中で少なくとも20EMU/gの誘導磁気モーメントを示す、式MO・6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（式中、Mはバリウム、ストロンチウム又は鉛である）の単一六方晶構造を有する磁氣的に硬質のフェライト材料からなる二相組成物であり、各粒子上の裸のフェライトの場所が導電性接触を与え、フェライト材料が本質的に又は実質的にガラス被覆物又はフィルムにより取り込まれているようにする。

ガラスマトリックスの量はキャリア複合体の全重量の約20重量%を超えないことが一般的に見出された。それはこの量の過剰の程度は、画像品質の問題を生ずるキャリア粒子の誘導磁気モーメントに悪い影響を与えるか又は減少させる傾向があるためである。即ち、

# 特表平5-505891 (4)

キャリアの全重量基準で約1.0〜約20重量%のガラスの量が好ましい。キャリア組成物の製造に於いてこのような比較的低い濃度のガラス形成性酸化物を使用することにより、ガラス状マトリックスは、フェライト粒子の上に薄い不連続の層又は被覆物を形成する。このことは、粒子の主体が導電性を留め、現象のために必要なキャリア組成物のフェライト成分の磁気的性質が維持されることを確保するために機能するようにさせる。特定された比率からのどのような実質的な逸脱も磁気強度に於ける実質的な減少になるので、これらの材料の何らかの3%過剰よりも大きくなくて、6:1のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、対MOモル比を維持すべきことも同様に重要である。

磁性材料の飽和保磁力は、それを外部磁界中で変動させないで保持しながら、材料が磁氣的に飽和した後、即ち材料が永久的に磁化した後、誘導磁気モーメントMを残留磁気値Brからゼロに減少させるために必要な最小外部磁力を意味する。本発明のキャリア粒子の飽和保磁力の測定のために種々の装置及び方法が使用できる。本発明に関して、Princeton Applied Research Co., Princeton, N.J. から入手できる、Princeton Applied Research Model 155振動試料磁気計を、粉末粒子試料の飽和保磁力を測定するために使用した。この粉末を非磁性ポリマー粉末と混合した(90重量%磁性粉末、10重量%ポリマー)。この混合物を毛细管の中に入れ、ポリマーの融点より高く加熱し、次いで室温にまで冷却した。次いで充填した毛细管を磁気計の試料ホルダーに入れ、外部磁界(エルステッドで)対誘導磁気(EMU/gで)の磁気ヒステリシスループをプロットした。この測定の間、試料を0〜9000エルステッドの外部磁界に露出した。

本発明の現象剤中のキャリアには、磁氣的に飽和したときに少なくとも300エルステッドの飽和保磁力、好ましくは少なくとも5

00エルステッドの飽和保磁力、最も好ましくは少なくとも1000エルステッドの飽和保磁力を示す磁性材料が含まれる。これに因して、1300〜3000の飽和保磁力レベルを有する磁性材料が有用であることを見出したが、約3000エルステッドを超える飽和保磁力を有する磁氣的に硬質のフェライト材料は磁気ブラシ上のキャリア流れと干渉するので、飽和保磁力が約3000エルステッドを超えることは有利ではない。

磁性材料の最小飽和保磁力の必要性に加えて、本発明の現象剤中のキャリア粒子はキャリアの重量基準で少なくとも20EMU/gの誘導磁気モーメントMを示す。好ましくは、本発明のキャリアについて1000エルステッドでのMは、少なくとも25EMU/g、最も好ましくは約30〜約50EMU/gである。これに関して、50〜100EMU/gの誘導磁界を有するキャリア粒子も有用である。

二相キャリア複合体のために好ましい組成は、約78重量%のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、13重量%BaO及び9重量%の、10モル%のCuO、10モル%のBaO及び80モル%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなるガラス状材料からなる。下記の追加の例は本発明により包含される組成物を示すために機能するであろう。

81重量%のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、9重量%のSrO、10重量%の、10モル%のCuO、10モル%のBaO及び80モル%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなるガラス状組成物

74重量%のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、18重量%のPbO、8重量%の、10モル%のCuO、10モル%のBaO及び80モル%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなるガラス状組成物

1000エルステッド適用磁界での直合キャリアの誘導モーメントは、粒子中の磁性材料の濃度に依存する。それ故、磁性粒子の誘

導モーメントは、ガラスマトリックス中の磁性材料の希釈からこのような誘導モーメントへの影響を補償するために20EMU/gよりも十分に大きくすべきであることが認められる。例えば、複合粒子中の50重量%の磁性材料の濃度について、磁性材料の1000エルステッド誘導磁気モーメントは、複合粒子について20EMU/gの最小レベルを得るために少なくとも40EMU/gであるべきである。

酸粉砕した磁性材料と共に使用されるガラス状材料は、必要な機械的及び電気的性質を与えるために選択される。これは、

(1) 磁性材料とよく接着し、(2) 強い平滑な表面の粒子の形成を容易にし、そして(3) 好ましくは、二つを混合したときトナーとキャリアとの間の適切な極性及び静電荷の大きさを確保するためにガラスと共に使用される、トナー粒子からの摩擦電気特性に於ける十分な差異を有する必要がある。

前記のように、本発明のキャリア粒子は、トナー粒子と組み合わせて使用して乾燥二成分組成物を形成する。使用に際して、トナー粒子は静電的に要素上の静電荷パターンに引き付けられ、他方キャリア粒子はアプリケーション又はスリーブ上に残留する。このことはトナーとキャリア粒子とを混合することにより部分的に行われ、そうしてキャリア粒子は一つの極性の電荷を得、トナー粒子は逆の極性の電荷を得る。キャリア上の電荷極性はそれが静電荷パターンに電氣的に引き付けられないようなものである。キャリア粒子はまた、回転コアとキャリア粒子との間に働く磁気引力が、キャリア粒子と電荷面との間に生じ得る静電気引力を超えるので、静電荷パターン上に沈着しないようにされる。

トナーと硬質磁性キャリアとの摩擦帯電は、トナーとキャリア粒子とを混合したときに所望の極性と大きさの電荷を与えるために摩

擦電気系列中でそのように位置する材料を選択することにより行われる。キャリア粒子が使用するトナーで所望の通り帯電しない場合には、更に、キャリアをそうする物質で被覆できる。このような被覆物は本明細書に記載したようにして適用できる。トナーの帯電レベルは好ましくはトナー重量のグラム当たり少なくとも5マイクロンである。更に、トナー電荷の極性は陽性であっても陰性であってもよい。

種々の樹膠材料を本発明の二相複合キャリア粒子上への被覆物として使用できる。この例はJ. McCabeに1974年3月5日に発行された米国特許第3,795,617号、G. Kasperに1974年3月5日に発行された同第3,795,618号及びG. Kasperに発行された同第4,078,857号に記載されているものが含まれる。樹脂の選択はその意図するトナーとの摩擦帯電関係に依存するであろう。摩擦電に荷電することを望むトナーと共に使用するために、キャリア被覆物のための好ましい樹脂には、ポリ(テトラフルオロエチレン)、ポリ(弗化ビニリデン)及びポリ(弗化ビニリデン-共-テトラフルオロエチレン)のようなフルオロカーボンポリマーが含まれる。

キャリア粒子は溶剤被覆、スプレー塗布、メッキ、タンブリング(tumbling)又はメルトコーティングのような種々の技術により摩擦帯電樹膠で被覆できる。溶剤被覆に於いて、キャリア粒子と少量の粉末樹脂(例えば、0.05〜5.0重量%の樹脂)との乾燥混合物を形成し、この混合物を樹脂の融解させるために加熱する。このような低濃度の樹脂はキャリア粒子上に薄い又は不連続の樹脂の層を形成させ、粒子の主体を導電性に保持する。

現象剤はこの粒子をトナー粒子と適切な濃度で混合することにより形成される。本発明の現象剤中で、高濃度のトナーを使用できる。従って、本発明の現象剤には、好ましくは現象剤の全重量基準での

特表平5-505891 (5)

70~99重量%のキャリア及び約30~1重量%のトナーが含まれる。最も好ましくは、このような組成は約75~99重量%のキャリアと約25~1重量%のトナーである。

本発明のトナー成分は任意に着色された粉末樹脂であってよい。これは普通、樹脂を着色剤、即ち染料又は顔料及び全てのその他の所望の添加物と配合することにより製造される。低い不透明度の現象された面を露出の場合には、着色剤を添加する必要はない。しかしながら、普通、着色剤が含まれ、これは基本的にカラーインデックス、第1巻及び第2巻、第2版に記載されている任意の物質カラーポンブラックが特に有用である。着色剤の量は広範囲に、例えばポリマーの3~20重量%に亘って変えることができる。着色剤の組合せを使用してもよい。

着色剤及びその他の添加物を樹脂中に分散させるために、混合物を加熱し粉砕する。全体を冷却し、塊に破砕し、微粉砕する。得られるトナー粒子は1~16 $\mu$ m平均サイズを有し、0.5~25 $\mu$ mの直径の範囲内にある。好ましくは、キャリアのトナーに対する平均粒子サイズ比は約1.5:1~約1:1の範囲内にある。しかしながら、50:1のように高いキャリア対トナー平均粒子サイズ比も有用である。

トナー樹脂は、例えば、Kasper et alへの特許である1978年2月28日発行の米国特許第4,076,857号に開示されているような、天然及び合成樹脂並びに炭性天然樹脂の両方を含む広範囲の種々の材料から選択できる。Jadwin et alへの特許である1978年2月17日発行の米国特許第3,938,992号及びSadamasu et alへの特許である1978年3月2日発行の米国特許第3,941,898号に開示されている疎水性ポリマーが特に有用である。ステレン又は低級アルキルステレンとアルキルアクリレート又はメタクリレートのようなアクリルモノマ

ーとの重合又は非重合コンポリマーが特に有用である。ポリエステルのような縮合ポリマーも有用である。

トナーの形状は粉砕したトナーの場合のように不規則であるか又は球状である。球状粒子は彫削中のトナー樹脂の溶解を促進することにより得られる。また、球状粒子は、J. Ugelstadに1978年9月5日に発行された欧州特許第3,805号に開示されているポリマービーズ製造技術により製造することができる。

トナーには、電荷制御剤及びフロッピング防止剤のような少量の成分が含まれていてもよい。特に有用な電荷制御剤は、米国特許第3,893,935号及び英国特許第1,501,085号の開示されている。Research Disclosure, 21030号、210巻、1981年10月 (Industrial Opportunities Ltd., Haverhill, Hants, Hampshire, PO812P, 英国により発行) に開示されているような第四級アンモニウム塩電荷制御剤も有用である。

本発明で使用するキャリアは常に高い帯電電圧B<sub>0</sub>を示す。結果として、これらの材料から作られたキャリアは、キャリア粒子の間に働く磁気引力のために、濡れた砂のように挙動する。それ故、新しいトナーによる本発明の現象剤への補充は或る種の困難を生ずる。現象剤の補充は、トナーを下記に定義するその電荷がトナーのグラム当たり少なくとも5ミクロクーロンであるように選択した場合に、増強される。トナーのグラム当たり約10~30ミクロクーロンの帯電レベルが好ましく、地方、トナーのグラム当たり約150ミクロクーロン以下の帯電レベルも有用である。このような帯電レベルで、トナー粒子とキャリア粒子との間の引力の静電力は、キャリア粒子間の磁気引力を堪すに十分であり、そうして補充を容易にする。この帯電レベルを如何にして得るのかについて以下に記載する。

ミクロクーロン/グラムでのトナー上の電荷Q/Mは、トナー及びキャリアを第二の水平電極の下に水平電極の上に置き、AC境界及びDC電界の両方にかかる標準的方法を使用して測定する。トナーが他の電極にジャンプするときに、電荷に於ける変化を測定し、ジャンプしたトナーの重量で割る。これに関して、キャリアが、トナーの電荷と大体同じであるが極性が逆である電荷を有することが認められるであろう。

本発明の方法に於いて、静電画像を、磁気コアを内部に配置した非磁性材料の円筒形スリーブからなる磁気アプリケーションタ及び前記の二成分乾燥現象剤と接触させるようにする。好ましくは、磁気アプリケーションタ又はブラシは、コアと同じ方向に又は異なる方向に回転してもよく、回転しなくてもよい外側の磁気スリーブを有する回転磁気コアからなる。そのように現象される静電画像は、受光体の像撮光装置 (imageise photodacy) 又は静電体記録装置の表面上への電荷パターンの像撮適用によるような多数の方法により形成できる。高速電子写真コピー装置に於けるように受光体を使用する場合には、静電画像を修正するためにハーフトーンスクリーニングを使用することが特に望ましく、スクリーニングを本発明の方法による現象と組み合わせると、高いD<sub>max</sub>及び優れた階調範囲を示す高品質の画像を作る。複合ハーフトーンスクリーニングと共に受光体を使用するものを含む代表的なスクリーニング方法は、G.E. Kasper et alの名前で1984年5月31日に発行された米国特許第4,385,823号に開示されている。

下記の例により本発明を更に説明する。

例1

本発明の二相キャリア組成物を下記のようにして製造した。  
炭酸ストロンチウム (49.21g)、酸化鉄 (302.88g)

及び10モル%の酸化第一銅、10モル%の酸化バリウム及び80モル%の酸化ホウ素からなるガラス組成物33.74gの粉末を十分に混合した。別の容器中で、(溶液重量基準で) 4.0重量%のバインダー樹脂、即ち、アラビアゴム及び0.033重量%のアンモニウムポリメタクリレート界面活性剤 (W.R. Grace and Co. から "Daxad-32"として販売されている) を蒸留水に溶解することにより貯蔵溶液を製造した粉末を貯蔵溶液と50:50重量比で混合し、混合物を約24時間ボールミル粉砕し、次いでNiro噴霧乾燥機で噴霧乾燥した。このようにして形成した緑色のビーズ粒子を分級して、適当な粒子サイズ分布を得た。次いで緑色のビーズを約1100℃の温度で10時間焼成した。X線回折は第二相として未反応のガラスのみを有する二相組成物を示した。フェライトの飽和磁気及び飽和保磁力はそれぞれ46、1EMU/g及び1300エルステッドであった。

例2

緑色のビーズを含むガラスを約1000℃で10時間焼成した以外は、例1に記載したようにして二相キャリア組成物を正確に製造した。飽和磁気モーメントは変化しないままであったが、飽和保磁力は2955エルステッドに増加した。

例3

緑色のビーズを含むガラスを約900℃で10時間焼成した以外は、例1に記載したようにして二相キャリア組成物を正確に製造した。飽和磁気モーメントは変化しないままであったが、飽和保磁力は2544エルステッドに増加した。

例4

この例は、例1~3の二相ガラス複合磁性キャリア組成物の現象電荷を、対照として六方晶構造及び約55EMU/gの飽和磁気モ

ーメント及び約1800エルステッドの飽和保磁力を有する Powder Tech. Inc., Valparaiso, Indianaから高純度に得た、本発明のガラス組成物中に分散されていなかった、単一相硬質磁性ストロンチウムフェライトキャリア材料と比較する。現像電荷は、現像の間、現像剤により光導電性塗層上に堆積した電荷である。現像電荷が高くなるほど、単位時間当たりには作ることができるコピーの数が大きくなる。使用したトナーは、全キャリアブレース (place) トナー重量基準で10重量%の濃度で標準黒ステレンブチルアクリレートトナー（米国特許第4,394,430号の例1）であった。線状ゼログラフィ装置を使用し、D. C. バイアスを磁気ブラシにかけた。現像の間、光導電性塗層の電荷を真ったバイアスで固定した。ブラシ速度は1000rpmであり、フィルム速度は25.4cm/秒であった。

磁気ブラシ(TX(66))	現像電荷 ( $\times 10^{-7}$ $\mu$ クーロン)			
	対照	例1	例2	例3
25	0.8	0.46	0.48	0.56
50	1.4	0.93	0.95	1.07
75	2.14	1.41	1.46	1.65
100	2.62	1.87	1.93	2.2
125	3.45	2.63	2.55	2.93
150	4.04	2.81	3.00	3.47

上記の表は、本発明の二相ガラス複合磁性キャリアが、所定のバイアスで対照のそれに實質的に匹敵する現像電荷を有していたことを示す。

測定するために使用した。ブラシを各トナーについて2分間回転させ、その間真空を引き、トナーを濾紙上に捕集した。下記の表は、対照キャリアを使用したときと例1、2及び3で製造した3種のキャリアを使用したときとでトナーの散逸を比較する。

散逸 (mg)	
対照	1.9
例1	0
例2	0
例3	0.8

このデータは、それぞれの場合のトナー上の電荷が實質的に同じであり、散逸が、本発明の新規なキャリアに比較して対照のキャリアを使用するとき著しく高いことを測定している。

バリウムフェライト及び鉛フェライト含有ガラス複合組成物は、電子記録キャリア材料として使用するとき同様の結果を達成する。

#### 例5

この例に於いて、全キャリアブレーストナー重量基準で10重量%で、例4で使用したステレンブチルアクリレートトナー上で電荷を測定した。（ミクロクーロン/グラムでのトナー上の電荷Q/Mは、トナー及びキャリアを第二の水平電極の下に水平電極の上に置き、AC電界及びDC電界の両方にかける標準的方法を使用して測定する。トナーが他の電極にジャンプした場合に、電荷に於ける変化を測定し、ジャンプしたトナーの重量で割る）。下記の表は、対照キャリア及び例1、2及び3からの3種のキャリアを利用して、AC電界の開始後30秒でのトナー上の電荷を比較する。

Q/M 30秒	
対照	41.1
例1	31.4
例2	33.8
例3	34.1

上記の表は、本発明の二相ガラス複合磁性キャリアの帯電特性が対照のそれに實質的に匹敵することを示している。

#### 例6

この例に於いて、全キャリアブレーストナー重量基準で10重量%で、例4で使用したステレンブチルアクリレートトナーを使用してトナーの散逸を測定した。散逸はトナーとキャリアとの間の静電結合の強さの測定である。現像剤を載せた磁気ブラシを回転させ、キャリアから散逸するトナーの量を測定する。米国特許第4,473,029号に記載されているような現像ステーション及び濾紙が受光体と同じ相対位置になるように0バイアスで磁気ブラシの上に配置されたブフナー漏斗を使用する装置を、ブラシの回転の間トナーの散逸を

#### 要 約

##### ガラス複合磁性キャリア粒子

約10～20モル%のCuO、約10～40モル%のBaO及び約10～40モル%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からなるガラスマトリックス、又は約10～20モル%のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、約10～40モル%のBaO及び約10～40モル%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からなるガラスマトリックス中に分散された、磁気的に飽和したときに少なくとも300エルステッドの飽和保磁力及び1000エルステッドの適用磁界中で少なくとも20EMU/キャリアgの剩磁磁モーメントを示す、式MO・6F<sub>0</sub>・O<sub>2</sub> (式中、Mはバリウム、ストロンチウム又は鉛である) の単一相六方晶構造を有する磁気的に硬質のフェライト材料の複合体からなる二相ガラス複合磁性キャリア粒子が開示される。

また、逆に帯電した上記のようなキャリア粒子と混合した帯電したトナー粒子からなる静電二相乾燥現像剤生成物も開示される。

この二相乾燥現像剤組成物と画像を接触させることによる静電画像の現像方法も開示される。本発明の現像剤組成物は減少したトナー散逸及びその他の開示された利点を示す。

補正書の翻訳文提出書  
(特許法第184条の8)

平成4年10月5日

特許庁長官 藤 生 茂 殿

## 1. 特許出願の表示

PCT/US81/02313

## 2. 発明の名称

ガラス複合磁性キャリア粒子

## 3. 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国、ニューヨーク 14850,  
ロチェスター、ステイト ストリート 343  
名 称 イーストマン コダック カンパニー

## 4. 代理人

住 所 〒10-5 東京都港区虎の門一丁目8番10号  
野光虎ノ門ビル 電話 (3504) 0721  
氏 名 弁理士 (8578) 青 木 明  
(外3名)

## 5. 補正書の提出年月日

1992年4月22日

## 6. 添付書類の目録

補正書の翻訳文



1 通

ているような一般的に受け入れられる意味を有する。これらの硬質磁性キャリア材料は、現像の速度が画像の劣化を軽減すること無く、著しく増加するという、軟質磁性キャリア材料を使用することよりも大きな進歩を示す。軟質磁性キャリア粒子を使用する際に用いられる最大速度の4倍高い速度が示されている。

## 発明の要約

本発明は、キャリア粒子が二相キャリア粒子であり、約10~20モル%のCuO、約10~40モル%のBaO及び約10~40モル%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含んでなるガラスマトリックス中に分散しているか、又はその代わりに、約10~20モル%のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、約10~40モル%のBaO及び約10~40モル%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含んでなるガラスマトリックス中に分散している、磁気的に飽和したときに少なくとも23874A/m(300エルステッド)の飽和保磁力及び79580A/m(1000エルステッド)の運用磁界にあるときに少なくとも2.51×10<sup>-4</sup>Wb m/g(20EMU/g)の誘導磁気モーメントを示す、式MO・BF<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(式中、Mはバリウム、ストロンチウム又は鉛である)の単一相六方晶構造を有する磁気的に硬質のフェライト材料の複合体を含んで、静電画像の現像に使用するためのキャリア粒子を提供する。

本発明は、また、減少したトナー散逸を示し、上記のような帯電したトナー粒子及び逆に帯電したキャリア粒子を含む、コピー画像品質を損失させることなく、高速コピー応用のために適した電子記録媒体剤を意図している。表面上へ静電画像を現像する方法も、

## 1) 明細書

このコアは普通、コア表面の周りに配置された複数の平行磁性片からなり、交互の北/南磁界を与える。これらの磁界はスリーブを通して放射状に放出し、現像剤組成物をスリーブの外側表面に引き付け、ブラシ状の短毛(hap)を形成するように機能する。円筒形スリーブ及び磁気コアの何れか又は両方は、使用の間に相互に回転して、現像剤が供給溝から現像すべし静電画像と接触する位置に出るようにする。現像後、トナーが無くなくなったキャリア粒子はトナー補充のために箱に戻される。

一般的には、磁気的に飽和したときに約7958A/m(約100エルステッド)の飽和保磁力Hcを有する軟質磁性材料(例えば磁鉄鉱、純鉄、フェライト又はFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の形)から作られたキャリア粒子が、トナー粒子を静電画像へ運び付与するために使用されていた。米国特許第4,546,080号及び同第4,473,028号には、それぞれキャリア粒子として「硬質」磁性材料を使用すること及びこのような硬質磁性キャリア粒子を使用する静電画像の現像用の装置が教示されている。これらの特許では、キャリア粒子が、磁気的に飽和したときに、少なくとも23874A/m(300エルステッド)の飽和保磁力及び79580A/m(1000エルステッド)の運用磁界にあるとき少なくとも2.51×10<sup>-4</sup>Wb m/g(20EMU/g)の誘導磁気モーメントを示す硬質磁性材料からなることが必要である。磁性材料に関して言う「硬質」及び「軟質」なる用語は、Addison-Wesley Publishing Companyから1972年刊行されたB.D. Cullity 著のIntroduction to Magnetic Materialsの18頁に示され

本発明の二成分現像剤組成物を使用することを意図している。

## 発明の詳細な説明

米国特許第4,546,080号及び同第4,473,028号に関連して上記に指摘したように、キャリア粒子として硬質磁性材料を使用することは、軟質磁性材料から作られたキャリア粒子と比較した場合、現像の速度を劇的に増加させる。これらの特許に開示されている好ましいフェライト材料は、式MO・BF<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(式中、Mはバリウム、ストロンチウム又は鉛である)を有するバリウム、ストロンチウム及び鉛フェライトを含有している。

勿論、原料バッチに添加する成分の量は、全ての度合い等は焼成の間に酸化物に転化するもので、上記のような酸化物の必要量を基準にすべきであることはいうまでもない。酸化第一期のような酸化第二期以外の期の酸化物並びに五酸化四ホウ素及び四酸化バナジウムのような酸化ホウ素及び五酸化バナジウム以外のホウ素及びバナジウムの酸化物も、本発明の装置で使用できることも理解すべきである。得られたキャリア粒子組成物は、硬質フェライト材料の表面上の好ましくは不連続の薄いフィルム又は被覆物の形状であるガラスマトリックス中に分散された、磁気的に飽和したときに少なくとも23874A/m(300エルステッド)の飽和保磁力及び79580A/m(1000エルステッド)の運用磁界中で少なくとも2.51×10<sup>-4</sup>Wb m/g(20EMU/g)の誘導磁気モー

特表平5-505891 (8)

ントを示す、式  $MO \cdot 6Fe \cdot O$ 、(式中、Mはバリウム、ストロンチウム又は鉛である)の単一相六方晶構造を有する磁気的に硬質のフェライト材料からなる二相組成物であり、各粒子上の磁のフェライトの場所が導電性接触を与え、フェライト材料が本質的に又は實質的にガラス被覆物又はフィルムにより取り込まれているようにする。

ガラスマトリックスの量はキャリア複合体の全重量の約20重量%を超えないことが一般的に見出された。それはこの量の過剰の濃度は、西像品質の問題を生ずるキャリア粒子の誘導磁気モーメントに悪い影響を与えるか又は減少させる傾向があるためである。即ち、キャリアの全重量基準で約1.0~約20重量%のガラスの量が好ましい。キャリア組成物の製造に於いてこのような比較的低い濃度のガラス形成性酸化物を使用することにより、ガラス状マトリックスは、フェライト粒子の上に薄い不透磁の層又は被覆物を形成する。このことは、粒子の主体が導電性を留め、復像のために必要なキャリア組成物のフェライト成分の磁気的性質が維持されることを確実にするために機能するようにさせる。特定された比率からのどのような實質的な差も磁気強度に於ける實質的な減少になるので、これらの材料の何らかの3%過剰よりも大きくなくて、8:1のFe:O、対MOモル比を維持すべきことも同様に重要である。

磁性材料の飽和保磁力は、それを外部磁界中で変動させないで保持しながら、材料が磁気的に飽和した後、即ち材料が永久的に磁化した後、誘導磁気モーメントMを既習磁気値Brからゼロに減少させるために必要な最小外部磁界を意味する。本発明のキャリア粒子の飽和保磁力の測定のために種々の装置及び方法が使用できる。本発明に関して、Princeton Applied Research Co., Princeton, N.J. から入手できる、Princeton Applied Research Model 155振動試料

磁力計を、粉末粒子試料の飽和保磁力を測定するために使用した。この粉末を非磁性ポリマー粉末と混合した(90重量%磁性粉末、10重量%ポリマー)。この混合物を毛細管の中に入れ、ポリマーの融点より高く加熱し、次いで室温にまで冷却した。次いで充填した毛細管を磁力計の試料ホルダーに入れ、外部磁界(エルステッドで)対誘導磁気モーメント(EMU/g)での磁気ヒステリシスループをプロットした。この測定の間、試料を0~670220A/m(0~8000エルステッド)の外部磁界に露出した。

本発明の復像剤中のキャリアには、磁気的に飽和したときに少なくとも23874A/m(300エルステッド)の飽和保磁力、好ましくは少なくとも39790A/m(500エルステッド)の飽和保磁力、最も好ましくは少なくとも79580A/m(1000エルステッド)の飽和保磁力を示す磁性材料が含まれる。これに関して、103454~238740A/m(1300~3000エルステッド)の飽和保磁力レベルを有する磁性材料が有用であることを見出したが、約238740A/m(約3000エルステッド)を超える飽和保磁力を有する磁気的に硬質のフェライト材料は磁気ブラシ上のキャリア流れと干渉するので、飽和保磁力が約238740A/m(約3000エルステッド)を超えることは有利ではない。

磁性材料の最小飽和保磁力の必要性に加えて、本発明の復像剤中のキャリア粒子はキャリアの重量基準で少なくとも $2.51 \times 10^{-11}$  Wbm/g(20EMU/g)の誘導磁気モーメントMを示す。好ましくは、本発明のキャリアについて79580A/m(1000エルステッド)でのMは、少なくとも $3.14 \times 10^{-11}$  Wbm/g(25EMU/g)、最も好ましくは約 $3.78 \times 10^{-11}$  ~ 約 $8.28 \times 10^{-11}$  Wbm/g(約30~約50EMU/g)である。こ

れに関して、 $6.28 \times 10^{-11}$  ~  $1.256 \times 10^{-11}$  Wbm/g(50~100EMU/g)の誘導磁気モーメントを有するキャリア粒子も有用である。

二相キャリア複合体のために好ましい組成は、約78重量%のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、15重量%BaO及び9重量%の、10モル%のCuO、10モル%のBaO及び80モル%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなるガラス状材料からなる。下記の追加の例は本発明により包含される組成物を示すために機能するであろう。

81重量%のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、9重量%のSrO、10重量%の、10モル%のCuO、10モル%のBaO及び80モル%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなるガラス状組成物

74重量%のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、18重量%のPbO、8重量%の、10モル%のCuO、10モル%のBaO及び80モル%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなるガラス状組成物

79580A/m(1000エルステッド)適用磁界での複合キャリアの誘導モーメントは、粒子中の磁性材料の濃度に依存する。それ故、磁性粒子の誘導モーメントは、ガラスマトリックス中の磁性材料の希釈からこのような誘導磁気モーメントへの影響を補償するために $2.51 \times 10^{-11}$  Wbm/g(20EMU/g)よりも十分に大きくすべきであることが認められる。例えば、複合粒子中の50重量%の磁性材料の濃度について、磁性材料の79580A/m(1000エルステッド)誘導磁気モーメントは、複合粒子について $2.51 \times 10^{-11}$  Wbm/g(20EMU/g)の最小レベルを得るために少なくとも $5.02 \times 10^{-11}$  Wbm/g(40EMU/g)であるべきである。

微粉砕した磁性材料と共に使用されるガラス状材料は、必要な機械的及び電気的性質を与えるために選択される。これは、(1)磁

性材料とよく接着し、(2)強い平滑な表面の粒子の形成を容易にし、そして(3)好ましくは、二つを混合したときトナーとキャリアとの間の適当な極性及び静電荷の大きさを補償するためにガラスが共に適用される、トナー粒子からの摩擦電気特性に於ける十分な差異を有する必要がある。

前記のように、本発明のキャリア粒子は、トナー粒子と組み合わせ使用して乾燥二成分組成物を形成する。使用に際して、トナー粒子は静電的に要素上の静電荷パターンに引き付けられ、他方キャリア粒子はアプリケーション又はスリーブ上に既習する。このことはトナーとキャリア粒子とを混合することにより部分的に行われ、そうしてキャリア粒子は一つの極性の電荷を得、トナー粒子は逆の極性の電荷を得る。

好ましくは、磁気アプリケーション又はブラシは、コアと同じ方向に又は異なる方向に回転してもよく、回転しなくてもよい外側の磁気スリーブを有する回転磁気コアからなる。そのように現像される静電像は、受光体の像光増衰(imagewise photodecay)又は誘電体記録要素の表面上への電荷パターンの像増適用によるような多数の方法により形成できる。高速電子写真コピー装置に於けるように受光体を使用する場合には、静電像を修正するためにハーフトーンスクリーニングを使用することが特に望ましく、スクリーニングを本発明の方法による復像と組み合わせると、高いDmax及び優れた階調範囲を示す高品質の画像を作る。複合ハーフトーンスクリーンと共に受光体を使用するものを含む代表的なスクリーニング方法

特表平5-505891(9)

は、G.E.Kasper et alの名前で1984年5月31日に発行された米国特許第4,385,823号に開示されている。

下記の例により本発明を更に説明する。

例1

本発明の二相キャリア組成物を下記のようにして製造した。

炭酸ストロンチウム(49.21g)、酸化鉄(302.88g)及び10モル%の酸化第一銅、10モル%の酸化バリウム及び80モル%の酸化ホウ素からなるガラス組成物33.74gの粉末を十分に混合した。別の容器中で、(溶媒重量基準で)4.0重量%のバインダー樹脂、即ち、アラビアゴム及び0.033重量%のアンモニウムポリメタクリレート界面活性剤(W.R.Grace and Co.から"Dasad-32"として販売されている)を蒸留水に溶解することにより貯蔵溶液を製造した。粉末を貯蔵溶液と50:50重量比で混合し、混合物を約24時間ボールミル粉砕し、次いでNiro噴霧乾燥機で噴霧乾燥した。このようにして形成した緑色のビーズ粒子を分級して、適当な粒子サイズ分布を得た。次いで緑色のビーズを約1100℃の温度で10時間焼成した。X線回折は第二相として未反応のガラスのみを有する二相組成物を示した。フェライトの誘導磁気モーメント及び飽和保磁力はそれぞれ $5.16 \times 10^{-1} \text{Wb m/g}$ (46.1EMU/g)及び103454A/m(1300エルステッド)であった。

例2

緑色のビーズを含むガラスを約1000℃で10時間焼成した以外は、例1に記載したようにして二相キャリア組成物を正確に製造した。誘導磁気モーメントは変化しないままであったが、飽和保磁力は235158A/m(2955エルステッド)に増加した。

例3

請求の範囲

1. 磁氣的に飽和したときに少なくとも23874A/m(300エルステッド)の飽和保磁力及び79580A/m(1000エルステッド)の適用磁界中で少なくとも $2.51 \times 10^{-1} \text{Wb m/g}$ (20EMU/キャリアg)の誘導磁気モーメントを示す、式 $\text{MO} \cdot 6\text{Fe} \cdot \text{O}$ 、(式中、Mはバリウム、ストロンチウム又は鉛である)の単一相六方晶構造を有する硬質磁性フェライト材料を含んでなる、静電潜像の現像に使用するためのキャリア粒子において、前記フェライト材料が約10~20モル%のCuO、約10~40モル%のBaO及び約10~40モル%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなるガラスマトリックス、又は約10~20モル%のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、約10~40モル%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及び約10~40モル%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなるガラスマトリックス中に分散されていることを特徴とするキャリア粒子。

2. 硬質磁性フェライト材料がストロンチウムフェライトである請求の範囲第1項記載のキャリア粒子。

3. ガラスマトリックスがキャリア粒子の全重量基準で約1~20重量%の量で存在する請求の範囲第1項記載のキャリア粒子。

4. 磁性材料の飽和保磁力が23874~約238740A/m(300~約3000エルステッド)であり、キャリア粒子の誘導磁気モーメントが $2.51 \times 10^{-1}$ ~ $6.28 \times 10^{-1} \text{Wb m/g}$ (20EMU/g~約50EMU/g)である、請求の範囲第1項記載のキャリア粒子。

5. 荷電したトナー粒子、及び磁氣的に飽和したときに少なくとも23874A/m(300エルステッド)の飽和保磁力及び79

580A/m(1000エルステッド)の適用磁界中で少なくとも $2.51 \times 10^{-1} \text{Wb m/g}$ (20EMU/キャリアg)の誘導磁気モーメントを示す、式 $\text{MO} \cdot 6\text{Fe} \cdot \text{O}$ 、(式中、Mはバリウム、ストロンチウム又は鉛である)の単一六方晶構造を有する硬質磁性フェライト材料を含んでなる逆に荷電したキャリア粒子の混合物からなる、静電潜像の現像に使用するための静電二成分乾燥現像剤組成物において、前記フェライト材料が約10~20モル%のCuO、約10~40モル%のBaO及び約10~40モル%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなるガラスマトリックス、又は約10~20モル%のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、約10~40モル%のBaO及び約10~40モル%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなるガラスマトリックス中に分散されていることを特徴とする組成物。

例4

この例は、例1~3の二相ガラス複合磁性キャリア組成物の現像電荷を、対照として六方晶構造及び $6.9 \times 10^{-1} \text{Wb m/g}$ (約55EMU/g)の誘導磁気モーメント及び約143244A/m(約1800エルステッド)の飽和保磁力を有する、Powder Tech. Inc., Valparaiso, Indianaから商業的に得た、本発明のガラス組成物中に分散されていなかった、単一相硬質磁性ストロンチウムフェライトキャリア材料と比較する。

7. 硬質磁性フェライト材料がストロンチウムフェライトである請求の範囲第6項記載の組成物。

8. ガラスマトリックスがキャリア粒子の全重量基準で約1~20重量%の量で存在する請求の範囲第6項記載の組成物。

9. 磁性材料の飽和保磁力が23874~約238740A/m(300~約3000エルステッド)であり、キャリア粒子の誘導磁気モーメントが $2.51 \times 10^{-1}$ ~ $6.28 \times 10^{-1} \text{Wb m/g}$ (20EMU/g~約50EMU/g)である、請求の範囲第6項記載の組成物。

10. 請求の範囲第6項記載の二成分乾燥現像剤組成物と潜像を接触させることを含んでなる静電潜像の現像方法。

11. 前記ガラスマトリックス中に存在するB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量が約10~40モル%である請求の範囲第1項記載のキャリア粒子。

12. 前記ガラスマトリックス中に存在するB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量が約10~40モル%である請求の範囲第6項記載の組成物。

特表平5-505891 (10)

国際調査報告

PCT/US 91/02313

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER													
According to International Patent Classification (IPC) or to any other classification system, indicate the class.													
Int. Cl. 5 00369/107													
2. FIELD SEARCHED													
Indicate the field searched.													
Classification system	Classification number												
Int. Cl. 5	G03G												
3. DOCUMENTS RELEVANT TO THE INVENTION													
Indicate the documents relevant to the invention, giving the number of the document and the date of publication.													
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Category</th> <th>Number of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to Claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO, A, 8401837 (EASTMAN KODAK) 10 May 1984 see page 3, lines 18 - 21 see page 5, line 31 see page 8, lines 8 - 35 see page 10, lines 12 - 13 see page 13, lines 2 - 5 (cited in the application)</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US, A, 4126437 (D'NORD) 21 November 1978 see column 2, line 56 see column 5, line 26 - column 36</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US, A, 3713819 (WAGNERBACK ET AL.) 30 January 1973 see column 4, lines 4 - 21</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>		Category	Number of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.	A	WO, A, 8401837 (EASTMAN KODAK) 10 May 1984 see page 3, lines 18 - 21 see page 5, line 31 see page 8, lines 8 - 35 see page 10, lines 12 - 13 see page 13, lines 2 - 5 (cited in the application)	1-10	A	US, A, 4126437 (D'NORD) 21 November 1978 see column 2, line 56 see column 5, line 26 - column 36	1-10	A	US, A, 3713819 (WAGNERBACK ET AL.) 30 January 1973 see column 4, lines 4 - 21	1-10
Category	Number of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.											
A	WO, A, 8401837 (EASTMAN KODAK) 10 May 1984 see page 3, lines 18 - 21 see page 5, line 31 see page 8, lines 8 - 35 see page 10, lines 12 - 13 see page 13, lines 2 - 5 (cited in the application)	1-10											
A	US, A, 4126437 (D'NORD) 21 November 1978 see column 2, line 56 see column 5, line 26 - column 36	1-10											
A	US, A, 3713819 (WAGNERBACK ET AL.) 30 January 1973 see column 4, lines 4 - 21	1-10											
<p>* Special categories of documents:</p> <p>"A" Documents defining the general state of the art which is not known to be a prior art.</p> <p>"B" Documents defining the general state of the art which is not known to be a prior art.</p> <p>"C" Documents defining the general state of the art which is not known to be a prior art.</p> <p>"D" Documents defining the general state of the art which is not known to be a prior art.</p> <p>"E" Documents defining the general state of the art which is not known to be a prior art.</p> <p>"F" Documents defining the general state of the art which is not known to be a prior art.</p> <p>"G" Documents defining the general state of the art which is not known to be a prior art.</p> <p>"H" Documents defining the general state of the art which is not known to be a prior art.</p> <p>"I" Documents defining the general state of the art which is not known to be a prior art.</p> <p>"J" Documents defining the general state of the art which is not known to be a prior art.</p> <p>"K" Documents defining the general state of the art which is not known to be a prior art.</p> <p>"L" Documents defining the general state of the art which is not known to be a prior art.</p> <p>"M" Documents defining the general state of the art which is not known to be a prior art.</p> <p>"N" Documents defining the general state of the art which is not known to be a prior art.</p> <p>"O" Documents defining the general state of the art which is not known to be a prior art.</p> <p>"P" Documents defining the general state of the art which is not known to be a prior art.</p> <p>"Q" Documents defining the general state of the art which is not known to be a prior art.</p> <p>"R" Documents defining the general state of the art which is not known to be a prior art.</p> <p>"S" Documents defining the general state of the art which is not known to be a prior art.</p> <p>"T" Documents defining the general state of the art which is not known to be a prior art.</p> <p>"U" Documents defining the general state of the art which is not known to be a prior art.</p> <p>"V" Documents defining the general state of the art which is not known to be a prior art.</p> <p>"W" Documents defining the general state of the art which is not known to be a prior art.</p> <p>"X" Documents defining the general state of the art which is not known to be a prior art.</p> <p>"Y" Documents defining the general state of the art which is not known to be a prior art.</p> <p>"Z" Documents defining the general state of the art which is not known to be a prior art.</p>													
IV. CONTINUATION													
Date of the present Continuation of the International Patent: 25 JUNE 1991													
Date of filing of the International Patent: 17. 07. 91													
Examination (including drawing): EUROPEAN PATENT OFFICE													
Examination (including drawing): VOGT C. C. Vogt													

II. DOCUMENTS RELEVANT TO THE INVENTION	
Indicate the documents relevant to the invention, giving the number of the document and the date of publication.	
Category	Number of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 300 (P-106)(2356) 14 October 1986. & JP-A-61 117568 (HITACHI RETALS LTD) 04 June 1986. see the whole document
	1-10

国際調査報告

US 9102313  
SA 46588

This section lists the prior art documents relevant to the present invention cited in the above-mentioned international search report. The documents are not contained in the European Patent Office (EPO) file as the European Patent Office is not yet able to search documents which are merely given for the purpose of information. 25/06/91

Patent document cited in search report	Publication date	Priority family (number(s))	Publication date
WO-A-8401837	10-05-84	AU-B- 555150 AU-A- 2340284 SE-A- 806184 CA-A- 1211307 CH-A- 659510 DE-T- 3390265 FR-A, B 2531863 GB-A, B 2138371 JP-T- 99501840 NL-T- 8320383 SE-B- 444735 SE-A- 8402579 US-A- 4546060	11-09-86 22-02-84 08-05-84 16-09-86 30-01-87 29-11-84 11-05-84 07-11-84 01-11-84 03-09-84 28-04-86 05-07-84 08-10-85
US-A-4126437	21-11-78	None	
US-A-3713819	30-01-73	BE-A- 713753 CH-A- 608903 DE-A- 1772220 FR-A- 1560848 GB-A- 1225820 JP-A- 85004 NL-A- 6805319 US-A- 3591503	16-10-68 16-06-71 21-01-71 21-03-69 24-03-71 27-11-68 18-10-68 08-07-71

For more details about this search, see Official Journal of the European Patent Office, No. 1/89

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**